

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-23688

(P2001-23688A)

(13) 公開日 平成13年1月26日 (2001.1.26)

(51) Int.Cl.  
H 01 M 10/40

識別記号

F I  
H 01 M 10/405-73-1\*(参考)  
A 5 H 02 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O.L. (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-198351

(22) 出願日 平成11年7月13日 (1999.7.13)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 浜木 俊一

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部  
興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72) 発明者 安部 浩司

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部  
興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72) 発明者 高井 勉

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部  
興産株式会社宇部ケミカル工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

## (57) 【要約】

【課題】 電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該電解質がLiBF<sub>4</sub>であり、該非水溶媒が環状カーボネートおよび環状エスチルを主成分とし、かつ該電解液中に下記一般式 (I) 。

【化1】

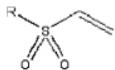


(式中、Rは、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基を示す。) で表されるビニルスルホン誘導体が含有されていることを特徴とする非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該電解質がLiBF<sub>4</sub>であり、該非水溶媒が環状カーボネートおよび環状エステルを主成分とし、かつ該電解液中に下記一般式(I)、

【化1】

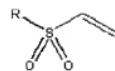


(式中、Rは、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基を示す。)で表されるビニルスルホン誘導体が含有されていることを特徴とする非水電解液。

【請求項2】 非水溶媒が環状カーボネート、環状エステルおよび鎖状カーボネートを主成分とする請求項1記載の非水電解液。

【請求項3】 リチウム複合酸化物を含む材料からなる正極、炭素を含む材料からなる負極、セバレータ、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液を備えたリチウム二次電池において、該非水電解液中の電解質がLiBF<sub>4</sub>であり、該非水溶媒が環状カーボネートおよび環状エステルを主成分とし、かつ該電解液中に下記一般式(I)、

【化2】



(式中、Rは、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基を示す。)で表されるビニルスルホン誘導体が含有されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項4】 非水溶媒が環状カーボネート、環状エステルおよび鎖状カーボネートを主成分とする請求項3記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池のサイクル特性や電気容量、保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することができる非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液及び負極から構成されており、特に、Li<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub>などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用の非水電解液としては、エチレン

カーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)などの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)などの鎖状カーボネートとを組み合わせた組成が好適に使用されている。一方、前記非水溶媒に溶解されている電解質としては、LiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>などのリチウム塩が用いられている。前記非水溶媒に前記LiPF<sub>6</sub>が溶解された非水電解液は、導電率が高く、かつLiPF<sub>6</sub>の酸化分解電圧が高いために高電圧において安定であることが知られている。

【0003】

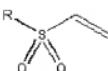
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記LiPF<sub>6</sub>は熱安定性に劣るため、60°C以上の高温環境下において前記リチウム塩は分解して、高温環境下でのサイクル寿命などの電池性能が大幅に低下するという問題点があった。一方、前記LiPF<sub>6</sub>より熱安定性に優れた前記LiBF<sub>4</sub>が挙げられるが、イオン伝導度が前記LiPF<sub>6</sub>よりは劣るために、常温環境下でのサイクル寿命などの電池性能が低下するという問題点があった。そこで、アーバチロラクトン(GBL)などの環状エステルが、比較的高い伝導度を有しているため使用されている。ところが、負極として例えば天然黒鈍や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたりリチウム二次電池にGBLを使用すると、充電時にGBLが黒鈍負極界面において電気化学的に分解するために、充放電を繰り返す間に電池性能の低下が起こる。このため、電池のサイクル特性および電池特性は必ずしも満足なものではないのが現状である。

【0004】本発明は、前記のようなリチウム二次電池用電解液に関する課題を解決し、電池のサイクル特性や電気容量などの電池特性に優れたリチウム二次電池を構成することができるリチウム二次電池用の非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該電解質がLiBF<sub>4</sub>であり、該非水溶媒が環状カーボネートおよび環状エステルを主成分とし、かつ該電解液中に下記一般式(I)、

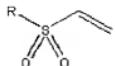
【化3】



(式中、Rは、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基を示す。)で表されるビニルスルホン誘導体が含有されていることを特徴とする非水電解液に関する。

【0006】また、本発明は、リチウム複合酸化物を含む材料からなる正極、炭素を含む材料からなる負極、セバレータ、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液を備えたリチウム二次電池において、該非水電解液中の電解質が  $\text{LiBF}_4$  であり、該非水溶媒が環状カーボネットおよび環状エステルを主成分とし、かつ該電解液中に下記一般式 (I) 、

【化4】



(式中、Rは、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基を示す)。で表されるビニルスルホン誘導体が含有されていることを特徴とするリチウム二次電池に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の非水電解液は、リチウム二次電池の構成部材として使用される。二次電池を構成する非水電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【0008】非水溶媒に電解質が溶解されている電解液に含有される化合物において、前記一般式 (I) で表されるビニルスルホン誘導体におけるRは、メチル基、エチル基、ブロピル基のような炭素数1～12のアルキル基が好ましい。アルキル基はイソブロピル基、イソブチル基のような分枝アルキル基でもよい。また、ビニル基、アリル基のような炭素数2～12のアルケニル基、また、シクロブロピル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～6のシクロアルキル基でもよい。

【0009】前記一般式 (I) で表されるビニルスルホン誘導体の具体例としては、例えば、ジビニルスルホン〔R=ビニル基〕、エチルビニルスルホン〔R=エチル基〕、イソブロピルビニルスルホン〔R=イソブロピル基〕、シクロヘキシルビニルスルホン〔R=シクロヘキシル基〕などが挙げられる。

【0010】前記ビニルスルホン誘導体を添加する場合において、前記一般式 (I) で表されるビニルスルホン誘導体の含有量は、過度に多いと、電解液の電導度などが変わり電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと、十分な皮膜が形成されず、期待した電池性能が得られないでの、電解液の重量に対して0、0.1～20重量%、特に0、1～10重量%の範囲が好ましい。

【0011】本発明で使用される非水溶媒としては、環状カーボネットとしてエチレンカーボネット、ブロビレンカーボネット、ブチレンカーボネットから選ばれる少なくとも1種類が含有され、環状エステルとしてテープチオラクトンおよび/またはアーバレロラクトンが含有されているものが好ましい。

【0012】本発明における非水溶媒として、前記環状

カーボネットと環状エステルにさらに鎖状カーボネットを含有させることにより、セバレータに対する濡れ性を向上させて電池製造時のばらつきを低減させ生産効率を高めるとともに、サイクル特性を向上させることができ。前記鎖状カーボネットとしては、例え、ジメチルカーボネット (DMC)、メチルエチルカーボネット (MEC)、メチルプロピルカーボネット (MPC)、ブチルメチルカーボネット (BMC)、ジエチルカーボネット (DEC) 等の直鎖状の鎖状カーボネットや、メチルイソブロピルカーボネット (MIPC)、イソブチルメチルカーボネット (IBMC)、sec-ブチルメチルカーボネット (SBMC)、tert-ブチルメチルカーボネット (TBMC) 等の分枝状の鎖状カーボネットが挙げられる。これらの鎖状カーボネットは1種類で使用してもよく、また2種類以上組み合わせて使用してもよい。環状カーボネットと環状エステル、あるいはさらに鎖状カーボネットとは、それぞれ任意に選択され組み合わせて使用される。なお、非水溶媒において、前記の環状カーボネットは5～50体積%、環状エステルは5～75体積%、鎖状カーボネットは0～70体積%で使用される。本発明において、鎖状カーボネットとして、特に分枝した  $\text{C}_4\text{H}_9$  基を有するブチルメチルカーボネットを使用することにより、セバレータに対する濡れ性を向上させることができ。リチウム電池製造時の注液工程を効率的に行うことができる。前記の分枝した  $\text{C}_4\text{H}_9$  基を有するブチルメチルカーボネットとしては、イソブチルメチルカーボネット、sec-ブチルメチルカーボネット、tert-ブチルメチルカーボネットが挙げられる。その含有量は、前記環状カーボネットと環状エステル、あるいはさらに鎖状カーボネットからなる非水電解液に対して10～70体積%含有させるのが好ましい。

【0013】本発明で使用される電解質としては、 $\text{LiBF}_4$  が挙げられ、前記の非水溶媒に通常0、1～3M、好ましくは0、5～1、5Mの濃度で溶解されて使用される。

【0014】本発明の非水電解液は、例え、前記の環状カーボネットと環状エステル、あるいはさらに鎖状カーボネットを混合し、これに前記の電解質を溶解し、前記一般式 (I) で表されるビニルスルホン誘導体を溶解することにより得られる。

【0015】正極活性物質としてはコバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄およびバナジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種類の金属とリチウムとの複合金属酸化物が使用される。このような複合金属酸化物としては、例え、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ などが挙げられる。

【0016】正極は、前記の正極活性物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電材、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリッパ化ビニリデン

(PVDF)などの接着剤および溶剤と混練して正極合剂とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に塗布して、乾燥、加圧成型後、50°C～250°C程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

【0017】負極活性物質としては、リチウム金属やリチウム合金、およびリチウムを吸収・放出可能な黒鉛型結晶構造を有する炭素材料〔熱分解炭素類、コーカス類、グラファイト類（人造黒鉛、天然黒鉛など）、有機高分子化合物燃焼体、炭素織維〕や複合スズ酸化物などの物質が使用される。特に、格子面(002)の面間隔(d<sub>002</sub>)が0.335～0.340 nmである黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンエンターポリマー（EPDM）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF F）などの接着剤と混練して負極合剂として使用される。

【0018】リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレーターを有するコイン型電池、さらには、正極、負極およびロール状のセパレーターを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレーターとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

#### 【0019】

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

##### 実施例1

###### 〔非水電解液の調製〕

EC-GBL (容量比) = 1:2の非水溶媒を調製し、これにLiBF<sub>4</sub>を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらにビニルスルホン誘導体(添加剤)としてジビニルスルホン〔R=ビニル基〕を非水電解液に対して1.0重量%となるように加えた。

【0020】〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕L<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (正極活性物質)を80重量%、アセチレンブラック(導電剤)を10重量%、ポリフッ化ビニリデン(接着剤)を10重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ビロリドン溶剤を加えて混合したものをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して正極を調製した。人造黒鉛(負極活性物質)を90重量%、ポリフッ化ビニリデン(接着剤)を10重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ビロリドン溶剤を加え、混合したものを銅箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレーターを用い、上記の非水電解液を注入させてコイン電池(直径20 mm、厚さ3.2 mm)を作製した。このコイン電池を用いて、室温(20°C)下、0.8 mAの定電流及び定電圧

で、終止電圧4.2Vまで5時間充電し、次に0.8 mAの定電流下、終止電圧2.7Vまで放電し、この充放電を繰り返した。初期充放電容量は、EC-GBL(1/2)を非水電解液として用いた場合(比較例1)とは同等であり、50サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は91.3%であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

##### 【0021】実施例2

添加剤として、ジビニルスルホン〔R=ビニル基〕を非水電解液に対して0.3重量%使用した(ほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は90.2%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

##### 【0022】実施例3

添加剤として、ジビニルスルホン〔R=ビニル基〕を非水電解液に対して5.0重量%使用した(ほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は90.7%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

##### 【0023】実施例4

EC-PC-GBL(容量比)=35:5:60の非水溶媒を調整し、これにLiBF<sub>4</sub>を1Mの濃度になるように溶解して非水溶媒を調整した後、添加剤として、ジビニルスルホン〔R=ビニル基〕を非水電解液に対して2.0重量%使用した(ほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は90.4%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

##### 【0024】実施例5

EC-GBL-1BMC(容量比)=30:50:20の非水溶媒を調整し、これにLiBF<sub>4</sub>を1Mの濃度になるように溶解して非水溶媒を調整した後、添加剤として、ジビニルスルホン〔R=ビニル基〕を非水電解液に対して2.0重量%使用した(ほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は91.8%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。この電解液のセパレーターに対する濡れ性を測定したところ、接触角は50.4度であった。本発明において、セパレーターに対する電解液の濡れ性は、以下の装置を用いて測定した。測定条件は、温度23°C、湿度50%の閉閉気で、該非水電解液を、セパレーターの上に滴下したものについて、液滴形成直後の接触角を測定した。測定装置は、協和界面科学(株)製、画像処理式接触角計CA-X型。測定された接触角が小さ

いほど、セバレータの非水電解液に対する濡れ性および浸透性に優れることを表す。

【0025】実施例6

EC-GBL-1BMC (容量比) = 30 : 50 : 20 の非水溶媒を調整し、これに LiBF<sub>4</sub>を 1M の濃度になるよう溶解して非水溶媒を調整した後、添加剤として、ジビニルスルホン [R=ビニル基] を非水電解液に対して 2.0 重量% 使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 91.5 % であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。この非水電解液のセバレータに対する濡れ性を測定したところ、接触角は 50.4 度であった。

【0026】比較例1

EC : GBL (容量比) = 1 : 2 の非水溶媒を調製し、これに LiBF<sub>4</sub>を 1M の濃度になるよう溶解した。このときビニルスルホン誘導体は全く添加しなかった。この非水電解液を使用して実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、50 サイクル後の放電容量維持率は 75.6 % であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。この非水電解液のセバレータに対する濡れ性を測定したところ、接触角は 77.2 度であり、濡れ性が悪かった。

【0027】

【表1】

	正極	負極	添加剤	添加量 wt%	電解液組成 (容量比)	50 サイ クル放電 容量維持 率%
実施例1	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	人造黒鉛	ジビニル スルホン	1.0	1M LiBF <sub>4</sub> , EC/GBL=1/2	91.3
実施例2	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	人造黒鉛	ジビニル スルホン	0.3	1M LiBF <sub>4</sub> , EC/GBL=1/2	90.2
実施例3	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	人造黒鉛	ジビニル スルホン	5.0	1M LiBF <sub>4</sub> , EC/GBL=1/2	90.7
実施例4	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	人造黒鉛	エチルビ ニルスルホン	2.0	1M LiBF <sub>4</sub> , EC/PG/GBL =35/5/60	90.4
実施例5	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	人造黒鉛	ジビニル スルホン	2.0	1M LiBF <sub>4</sub> , EC/GBL/1BMC =30/50/20	91.8
実施例6	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	天然黒鉛	ジビニル スルホン	2.0	1M LiBF <sub>4</sub> , EC/GBL/1BMC =30/50/20	91.5
比較例1	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	人造黒鉛	なし	0.0	1M LiBF <sub>4</sub> , EC/GBL=1/2	85.6

【0028】なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例はコイン電池に関するものであるが、本発明は円筒形、角柱形の

電池にも適用される。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたりチウム二次電池を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 松森 保男

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

興産株式会社宇部ケミカル工場内

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AJ03 AJ07

AL12 AM03 AM05 AM07 BJ03